Untersuchungen in der Benzoxazol- und in der Toluoxazolreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

G. Opfermann
aus Mainz.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1905.

Erlangen 1905.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

175

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Nöther.

Meinem lieben Freund

Friedrich Beck.

Theoretischer Teil.

Die ersten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution der Körper und ihrer Fähigkeit zu fluorescieren wurden vor etwa 25 Jahren von C. Liebermann[1]) ermittelt. In der Anthracenreihe zeigte er, dass die Fluorescenz und Färbung der Körper sich gegenseitig ausschliessen. Er verglich zu diesem Zwecke das gefärbte Anthrachinon mit dem farblosen Anthracen und wies nach, dass ersteres kein Fluorescenzvermögen besitzt, während das farblose Anthracen fluorescierte. Anschliessend an diese Tatsache stellte C. Liebermann für die Fluorescenzerscheinung in der Anthracenreihe den Satz auf, »dass diejenigen Derivate fluorescieren, in denen die, beide Benzolreste verbindende, Zweikohlenstoffgruppe die Konstitution

$$<\begin{matrix}CM\\CM\end{matrix}>$$

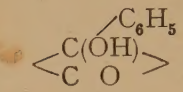
besitzt (wobei M ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe,

$$<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>$$

---

1) Ber. 13. S. 913.

oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe



enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.«

Anschliessend an die interessanten Ausführungen von C. Liebermann trat W. Spring[1]) der Frage näher, ob, ebenso wie die Farbe, auch die Fluorescenz eine allgemeine Eigenschaft der Körper sei.

W. Spring untersuchte eine grössere Anzahl organischer Verbindungen und gelangte zu dem Resultat, dass bei sämtlichen cyklischen Kohlenwasserstoffen von der Sättigungsstufe des Benzols eine schwache Flüorescenz zu Tage trat.

Im Gegensatz zu diesen Körpern standen die der aliphatischen Reihe, die diese Erscheinung nicht zeigten.

Man kam deshalb zu der Annahme, dass diese schwache Fluorescenzerscheinung eine nur dem Benzol zukommende Eigentümlichkeit ist.

Die Fluorescenzerscheinung steht in enger Beziehung zu der Wahl des Lösungsmittels. Nicht in jedem Lösungsmittel fluorescieren die Körper, sondern nur in ganz bestimmten; in dem einen mehr, dem anderen weniger oder überhaupt nicht, auch wird durch die Farbe die Art des Fluorescenzlichtes stark beeinflusst.

In einem gewissen Gegensatz zu diesen Anschauungen stehen die Forschungen von G. C. Schmidt[2]),

---

1) Acad. roy. de Belg. [1879] S. 180.

2) Wied. Annal. 58. S. 103.

der eine Anzahl von Körpern in festen Lösungen untersuchte und dabei die Wahrnehmung machte, dass Körper, bei denen bis jetzt noch keine Fluorescenzerscheinung wahrgenommen werden konnte, trotzdem ein Fluorescenzvermögen zeigten. Nach G. C. Schmidts Anschauungen fluorescieren alle Körper, man muss sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbetten.

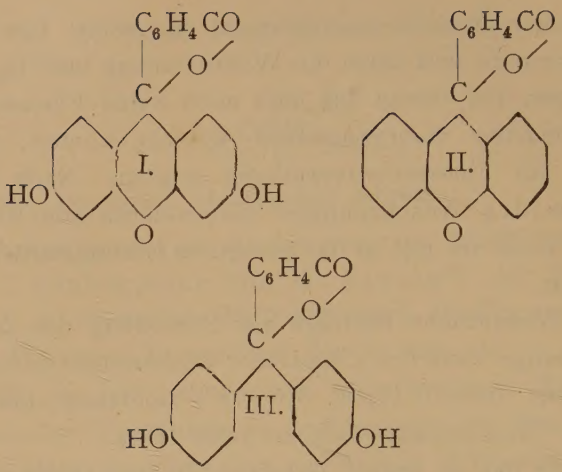
Wesentliche Beiträge zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Fluorescenz lieferte Rich. Meyer[1]) an Hand eines reichen Tatsachenmaterials im Jahre 1897.

Er hat in seinen Arbeiten an den Gruppen des Fluoresceïns, des Xanthons, des Xanthens, des Phenazins und des Phenazoxims gezeigt, dass die Fluorescenz organischer Verbindungen durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Molekül veranlasst wird.

Diese Atomgruppen bezeichnet Rich. Meyer als »Fluorophore«. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyklische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, der Oxazin- und der Phenazinring, sowie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe. Nach Rich. Meyer dienen als Beispiel I. das Fluoresceïn, II. das Fluoran und III. das dem Fluoresceïn sonst nahestehende Phenolphtaleïn.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. XXIV. S. 468.



Fluoran wie Fluoresceïn zeigen z. B. in koncentrierter schwefelsaurer Lösung eine deutliche Fluorescenz. Das Fluoresceïn löst sich auch in Alkali mit intensiver Fluorescenz auf. Vergleicht man nun das Fluoresceïn mit dem Phenolphtaleïn, so sieht man, dass beide sehr ähnlich konstituiert sind. Das Phenolphtaleïn enthält ein Sauerstoffatom weniger, und dieses Sauerstoffatom vereinigt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom die beiden Benzolkerne zu einem Ring, eben dem Fluoranring. In dem Vorhandensein dieses Ringes erblickt Rich. Meyer den Grund für das Auftreten der Fluorescenz.

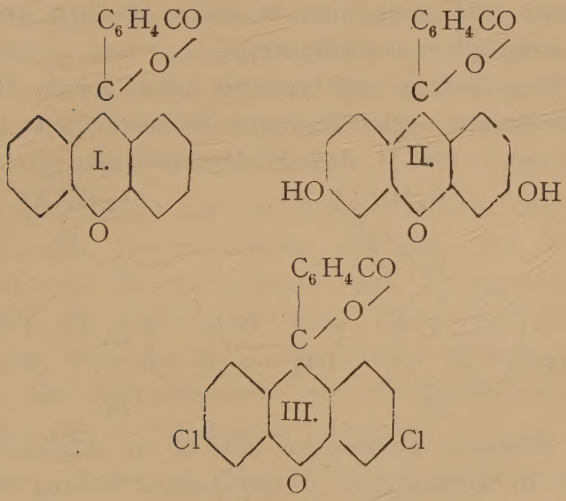
Aus diesen und anderen Beispielen leitet Rich. Meyer den Satz 1) ab: »Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Molekül veranlasst, welche als Fluorophore bezeichnet werden können.« An diesen anschliessend stellt er Satz 2) auf: »Das Vorhandensein der Fluorophorengruppe allein ruft die Fluorescenz noch nicht hervor, es ist vielmehr erfor-

derlich, dass diese Gruppen zwischen andere dichtere Atomkomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne gelagert sind,« denn der Pyronring allein fluoresciert nicht.

Die Fluorescenz wird weiter durch verschiedene konstitutive Umstände bedingt; zu diesen rechnet Rich. Meyer 1) Einfluss der Substitution und 2) Einfluss der Isomerie.

1) Einfluss der Substitution.

Betrachtet man die folgenden 3 Verbindungen



so findet man, dass I. das Fluoran ziemlich stark fluoresciert, II. das Fluorescein schwach und III. das Dichlorfluoran nicht merklich. Aus diesen und analogen Beispielen in anderen Gruppen schliesst Rich. Meyer, dass die Fluorescenz eines Körpers durch Substitution verändert wird; »meist erfährt sie durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküls eine

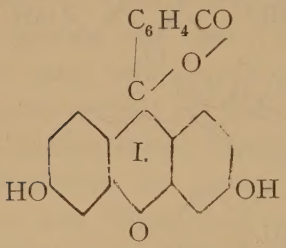
mehr oder weniger weitgehende Schwächung, eventuell wird sie dadurch vollkommen vernichtet.« Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab.

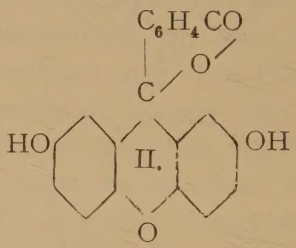
2) Einfluss der Isomerie.

Besonders charakteristisch für die Fluorescenz ist der Einfluss der Isomerie.

»Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanzen zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellung vollständig aufgehoben werden kann.«

Den Einfluss der Isomerie zeigt Rich. Meyer an folgenden beiden isomeren Verbindungen; I. dem Fluoresceïn und II. dem Hydrochinonphtaleïn.





Während Fluoresceïn sowohl in alkalischer als auch in konzentriert schwefelsaurer Lösung fluoresciert, zeigt sein Isomeres, das Hydrochinonphtaleïn in beiden Lösungsmitteln keine Spur von Fluorescenz.

In neuerer Zeit wurden von Hugo Kaufmann[1]) an Hand einer Reihe von Versuchen Untersuchungen über Fluorescenz im Ringsystem des Benzols angestellt. Leider konnte ich diese interessanten Unter-

1) Ber. 36, S. 561; 37, S. 2612, 2941; 38, S. 789.

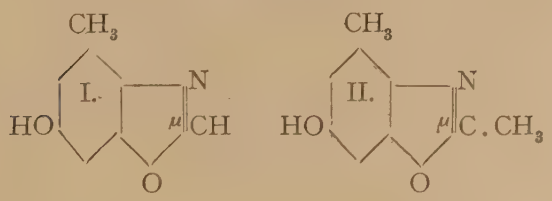
suchungen nicht berücksichtigen, da mir die Apparate zur Erzeugung von Tesla-Strömen nicht zur Verfügung standen.

Im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit sei nur das erwähnt, was Hugo Kauffmann in Bezug auf den Einfluss der Temperatur auf die Fluorescenz mitteilt.

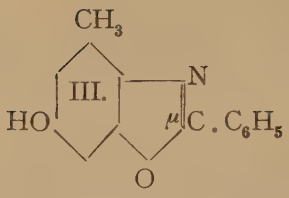
Diesen wesentlichen Einfluss zeigte Kaufmann an folgenden Beispielen. Er verglich eine siedend heisse Lösung von Dimethylnaphteurhodin in iso-Butylalkohol mit derselben Lösung in der Kälte und konstatierte, dass die siedend heisse Lösung viel weniger »rotstichig« und beträchlich gelber war als die kalte. Ferner brachte er die violette, ziemlich kräftige Fluorescenz einer Acridonlösung in Pyridin durch Erhitzen fast völlig zum Verschwinden. —

Anschliessend an die Theorie Rich. Meyers liessen sich Beobachtungen erklären, die Ferd. Henrich in der Benzoxazol- und Toluoxazolreihe machte. Er zeigte[1]) vor einer Reihe von Jahren, dass das salzsaure Amidoorcin durch Orthokondensation mit Säurechloriden und Säureanhydriden in Derivate des -o-Toluoxazols übergeht.

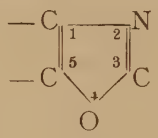
Von diesen so dargestellten Oxytoluoxazolen:



1) F. Henrich: »Ueber Derivate d. Amidoorcins«. Wiener Monatshefte 19. S. 483 [1898].

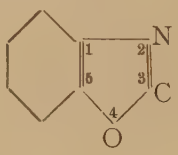


fluorescierte III in alkalischer, alkoholischer und konzentriert schwefelsaurer Lösung bläulich, während I und II in den gleichen Lösungen für das gewöhnliche Auge keine Flurescenz zeigten. Ganz analog ergab sich diese Erscheinung auch in der Benzoxazolreihe. Es fluorescierte auch hier die Verbindung, welche in μ-Stellung durch Phenyl substituiert war, nicht aber die, welche Methyl an gleicher Stelle trug. Im Sinne der Rich. Meyer'schen Auffassung wäre in vorliegender Arbeit der fünfgliedrige Oxazolring der

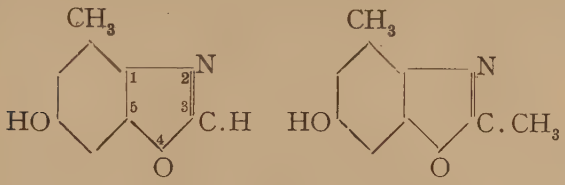


Fluorophor. Nach Rich. Meyer ruft das Vorhandensein der fluorophoren Gruppe allein die Flurescenz noch nicht hervor, es ist vielmehr erforderlich, dass diese Gruppe zwischen zwei andere dichter gelagerte Atomkomplexe, die ungesättigten Charakter haben, so z. B. zwischen Benzolkerne gelagert ist.

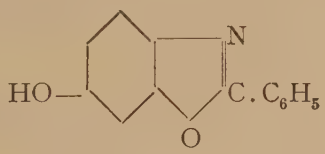
Im vorliegenden Falle ist an der einen Seite des Fluorophors immer eine ungesättigte Gruppe vorhanden, denn die Atome 1 und 5 bilden ja immer den Bestandteil eines Benzolringes.



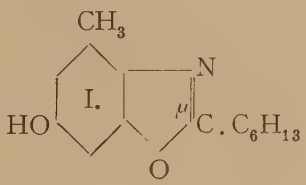
Indessen genügt dieser eine Kern noch nicht um die Fluorescenz hervorzurufen, denn die Verbindungen:



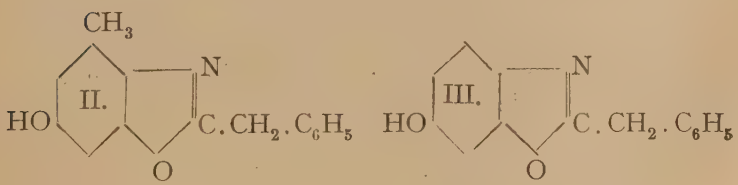
fluorescieren weder in alkalischer und schwefelsaurer noch in alkoholischer Lösung; sowie aber das Wasserstoffatom am Atom 3 durch die Phenylgruppe ersetzt ist, findet eine Fluorescenz statt wie bisher in den μ-Phenylsubstituierten Oxazolen gezeigt wurde.



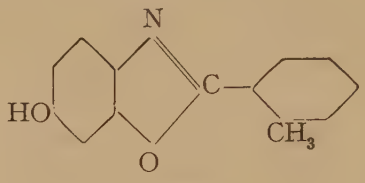
Um nun zu prüfen ob wirklich nur die dichtere Lagerung, nicht etwa die Zahl der Kohlenstoffatome, die Fluorescenz bedingt, wurden folgende Verbindungen dargestellt:



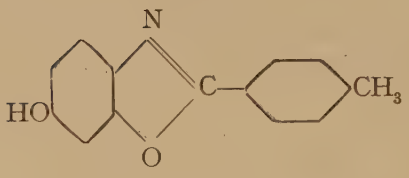
I. μ-hexyl-para-oxy-toluoxazol und:



Die Lösungen dieser Körper in Alkali, Alkohol, konzentrierter Schwefelsäure oder sonst irgend einem Lösungsmittel zeigten keine Fluorescenz, dagegen erwiesen sich die Verbindungen:



und



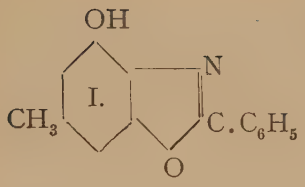
die isomer mit III. sind als stark fluorescierend in den verschiedenen Lösungen. Somit ist von neuem die Wichtigkeit dichterer Gruppen für das Auftreten der Fluorescenz dargetan.

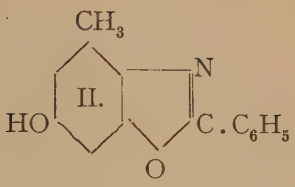
Die Fluorescenz wird weiter durch verschiedene konstitutive Umstände beeinflusst, zu diesen rechnet Rich. Meyer 1. Einfluss der Substitution und 2. Einfluss der Isomerie. Über Einfluss der Substitution hat Ferd. Henrich[1]) schon an anderen Orten gezeigt, dass bei Eintritt von weiteren Atomgruppen in die Moleküle die Fluorescenz zurükgeht oder sogar verschwindet.

Weitere Versuche habe ich darüber nicht angestellt, dagegen war es von Interesse den Einfluss der Isomerie kennen zu lernen. Ich untersuchte deswegen die nachfolgenden Körper

---

1) Monatshefte d. Chemie. [1898] S. 483.





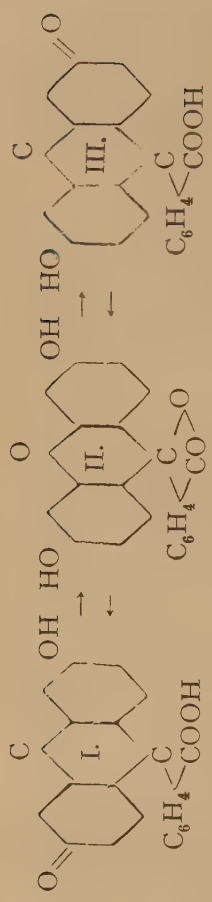
und fand, dass I nicht fluorescierte, dagegen II Fluorescenz aufwies. Hier ist also derselbe Unterschied vorhanden wie ihn Rich. Meyer an dem Fluoresceïn und Hydrochinonphtaleïn konstatiert hat, ersteres fluorescierte, letzteres nicht.

Im Anschluss an die Ausführungen von Rich. Meyer kam im Jahre 1900 J. T. Hewitt[1]) in seiner Abhandlung über »Beziehungen zwischen der Konstitution und der Fluorescenz einiger Substanzen« zu der Ansicht, dass die Fluorescenz mit der Tautomerie in engem Zusammenhang stehe.

Hewitt nimmt an, dass der tautomere Körper in der einen Form Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge aufnimmt, diese jedoch in der anderen Form, unter Veränderung der Wellenlänge, wieder abgiebt. Nach den Forschungen von Hewitt ist jedoch nicht jede Art von Tautomerie in der Lage diese Erscheinung hervorrufen zu können; nur solchen Substanzen, die eine symmetrische Tautomerie besitzen schreibt Hewitt dieses Fluorescenzvermögen zu und führt als eclatantes Beispiel solcher Tautomerie das Fluoresceïn an, was er an folgendem Beispiel näher erläutert.

---

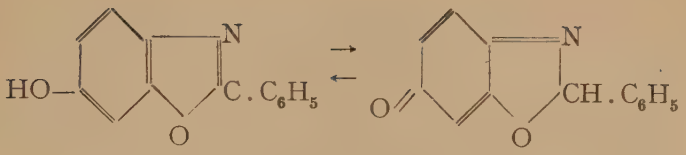
1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 34. [1900] S. 1.



Hewitt nimmt an, dass die einzelnen Atome des Moleküls I in alkalischer Lösung eine Art von Pendelschwingungen durchmachen. Jedes labile Molekül hat das Bestreben in die stabile Form II überzugehen, die freie Energie des Moleküls geht in kinetische Energie über und das Molekül II geht aus dem stabilen Zustand wieder in die entgegengesetzte labile Form III über. Obwohl durch Hewitts Hypothese von der symmetrischen Tautomerie fluorescierender Körper sich die Tatsache erklären lässt, dass von analog zusammengesetzten Verbindungen im allgemeinen nur die von symmetrischer Konstitution fluorescieren, die unsymmetrisch konstituierten jedoch nicht oder wenigstens bedeutend schwächer, so lassen sich doch gegen die Einzelheiten dieser Theorie Einwendungen machen, und Rich. Meyer[1]) war es, der solche zuerst vorgebracht hat.

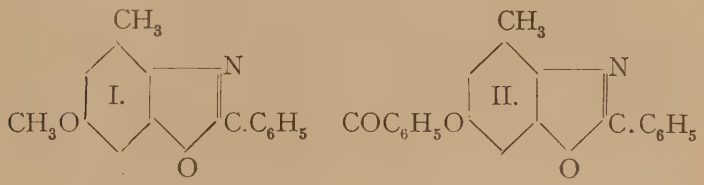
In den von mir dargestellten fluorescierenden Verbindungen befindet sich die Hydroxylgruppe in para-Stellung zum Benzoxazolstickstoff. Es ist nun denkbar, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe wandert, und, dass dadurch eine tautomere Verbindung entsteht. Das würde durch folgende Formeln ausgedrückt sein.

1) Ber. 36. S. 2967. [1903].



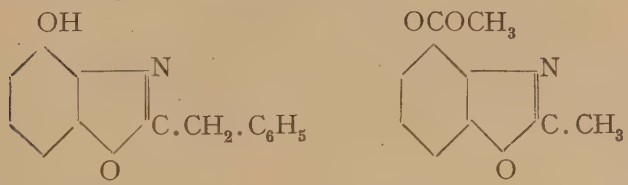
Wenn man nun das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls festlegt, so müsste, falls der Grundgedanke der Hewitt'schen Theorie richtig ist, die Fluorescenz beeinflusst werden.

Ich ersetzte deshalb das Wasserstoffatom durch Methyl (I) und Benzoyl (II).



Es zeigte sich nun, dass I. deutlich, II. ganz schwach fluorescierte.

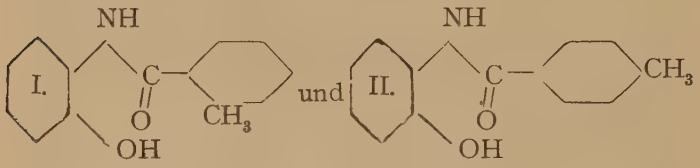
Um noch zu sehen, ob nichts den theoretischen Erörterungen widerspricht, habe ich noch folgende Verbindungen dargestellt:



es zeigte sich keine Abweichung von den Gesetzmässigkeiten.

Endlich versuchte ich noch eine Frage stereochemischer Art zu entscheiden. Es ist öfters beobachtet worden, dass bei Ringschliessungen phenylsubstituierter Körper, diese Ringschliessung schwieriger von statten ging oder gar ausblieb, wenn in Ortho-

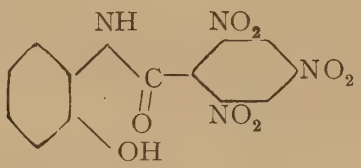
stellung zu dem reagierenden Atom im Benzolkern eine Gruppe sich befand. Ich suchte nun nachzuweisen, ob bei der Oxazolbildung eine ähnliche sterische Hinderung stattfinden kann und unterwarf die Verbindungen



der Orthokondensation.

Man hätte erwarten müssen, dass, falls eine sterische Hinderung eintritt, I. schwer oder gar nicht, II. aber in wesentlich besserer Ausbeute das betreffende Oxazol liefert. Es zeigte sich aber, dass beide in gleicher Ausbeute in das betreffende Oxazol übergingen.

Versuche mit:

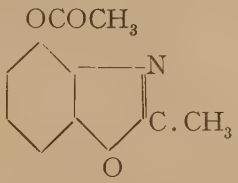


führten nicht zum Ziel, da es nicht gelang die Versuchsbedingungen analog den vorhergehenden zu gestalten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das durch Reduktion des flüchtigen Mononitroresorcins erhaltene Amidoresorcinchlorhydrat.

2 gr. Amidoresorcinchlorhydrat wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert und die Reaktionsmasse durch kurzes Kochen unter Rückfluss der Orthokondensation unterworfen. Schliesslich wurde fraktioniert. Die Ausbeute betrug 1,15 gr. Es resultierten weisse derbe Kryställchen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Gasolin, die bei 68° konstant schmolzen. Die Analyse stimmte auf den Körper:



0,1884 gr. Substanz lieferten bei 737 mm Druck und 20° C. 12,8 ccm N.

0,1753 gr. Substanz; 0,4024 gr. CO_2; 0,0777 gr. H_2O.

Für $C_{10}O_3H_9N$.

Berechnet: 7,32% N; 62,82% C; 4,71% H;

Gefunden: 7,36% N; 62,60% C; 4,92% H;

Löslichkeit:

Alkohol: In Kälte ziemlich leicht löslich.

Aether: In Kälte sehr leicht löslich.

Benzol: In Kälte leicht löslich.

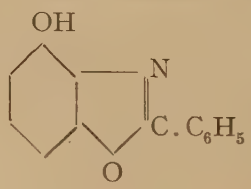
Ligroin: In Kälte unlöslich.

In Wärme löslich.
Eisessig: In Kälte allmählich löslich.
Gasolin: In Kälte schwer löslich.
In Wärme allmählich löslich und krystallisiert.

In verdünntem Alkali ohne Fluorescenz löslich ebenso in konzentrierter Schwefelsäure.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das, durch Reduktion des flüchtigen Nitroresorcins gewonnene, Amidoresorcinchlorhydrat.

7 gr. Amidoresorcinchlorhydrat und 28 gr. Benzoylchlorid wurden 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem der Körper vollständig gelöst war, wurde das überschüssige Benzoylchlorid abdestilliert, Orthokondensation vorgenommen und schliesslich fraktioniert. Nur die über 360° übergehende Menge wurde berücksichtigt. Die Ausbeute betrug 4,5 gr. Diese 4,5 gr. wurden jetzt mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Alsdann wurde der Alkohol wieder abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nachdem die wässrige Lösung durch Luftdurchleiten vollständig ätherfrei war, wurde mit Kohlensäure in der Kälte gefällt. Es fiel ein grauer Niederschlag aus, der sich nach dem Absaugen und Auswaschen, aus Benzol mit wenig Gasolin umkrystallisieren liess, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 137° aufwies. Ihm kam folgende Formel zu:



Analyse:

0,1644 gr angewandte Substanz ergaben 0,4439 gr Kohlensäure und 0,0671 gr Wasser.

0,1287 gr angewandte Substanz lieferten bei 16° C. und 736 mm Druck 7,8 ccm Stickstoff.

Für $C_{13}H_9O_2N$

berechnet: 73,93 % C; 4,26 % H; 6,63 % N

gefunden: 73,63 % C; 4,53 % H; 6,77 % N.

Löslichkeit:

Wasser: In Kälte wie Wärme so gut wie unlöslich.

Alkohol: In Kälte sofort löslich, keine Fluorescenz.

Aether: In Kälte sofort löslich.

Ligroin 100°: In Kälte schwer, in Wärme leicht löslich und krystallisiert.

Eisessig: In Kälte leicht löslich.

Natronlauge: Mit schwach gelber Farbe löslich, beim Erkalten Ausscheidung in Flocken.

Konz. Schwefelsäure: Allmählich sich auflösend, die Lösung fluoresciert nicht.

Spaltung:

Um ganz sicher zu sein, ob der gesuchte Körper vorlag, wurde er jetzt wieder in Benzoësäure und Amidoresorcin gespalten. 0,5 gr desselben wurden mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 150°—160° im Rohr mehrere Stunden erhitzt. Beim Abkühlen des Rohrs schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen wurde. Alsdann wurde mit ganz wenig Wasser aufgenommen und der Körper schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. Da die so übergegangene

Benzoësäure nicht auskrystallisierte, musste ausgeäthert werden.

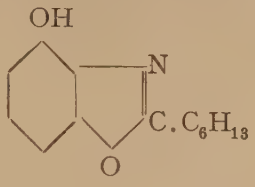
Aus der ätherischen Lösung schieden sich nach einiger Zeit weisse Krystalle ab, die sich als Benzoësäure identificieren liessen. (Schmelzpunkt 121°; Löslichkeit in Alkali unter Gasentwicklung; Sublimierung).

Die von den Krystallen im Bombenrohr abgesaugte Flüssigkeit wurde jetzt im Vacuum eingedampft. Es resultierte ein Körper, der sich nach dem Umkrystallisieren aus wässriger Salzsäure (1 : 1) als Amidoresorcinchlorhydrat erkennen liess. 20 mgr des Körpers wurden in 5 ccm Wasser gelöst; auf Zusatz von Natriumnitrit trat Gelbfärbung ein, die allmählich in dunkelbraun überging. Dieselbe Erscheinung wurde bei dem ursprünglichen mehrfach umkrystallisierten Amidoresorcinchlorhydrat, das unter denselben Verhältnissen gelöst wurde, beobachtet. Mit Eisenchloridlösung trat in beiden Fällen Braun- bis Rotfärbung ein, die allmählich heller wurde.

Einwirkung von Oenanthylchlorid auf das durch Reduktion des flüchtigen Nitroresorcins entstandene Amidoresorcinchlorhydrat.

1,2 gr salzsaures Amidoresorcin wurden mit 3,3 gr Oenanthylchlorid einige Stunden, bis zur Lösung des Körpers, unter Rückfluss gekocht. Dann wurde in der üblichen Weise das überschüssige Oenanthylchlorid abdestilliert, orthokondensiert und fraktioniert. Die über 360° zuletzt übergehende Flüssigkeit wurde aufgefangen und berücksichtigt. Sie war gelb gefärbt, erstarrte aber nicht. Mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wurde jetzt

verseift, alsdann der Alkohol abdestilliert und in die kalte mit Wasser versetzte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Es fiel ein weiss-grauer Niederschlag aus, der aus niedrig siedendem Gasolin sich umkrystallisieren liess. Er zeigte einen konstanten Schmelzpunkt bei 55°. Der Körper war fast in allen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich und hatte folgende Zusammensetzung:



Analyse:

Für 0,0772 gr angewandte Substanz ergaben sich bei 24° C. und 736 mm Druck 4,8 ccm Stickstoff.

Für $C_{13}H_{17}O_2N$

berechnet: 6,39 % N

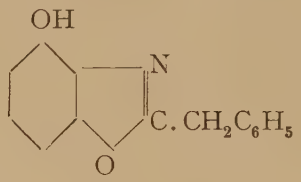
gefunden: 6,74 % N.

Der Körper zeigte in keinem Lösungsmittel Fluorescenz.

Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf das durch Reduktion von flüchtigem Nitroresorcin entstandene Amidoresorcinchlorhydrat.

3,4 gr salzsaures Amidoresorcin wurden mit 6,3 gr Phenylessigsäurechlorid einige Stunden unter Rückfluss bis zur Lösung gekocht, die überschüssige Säure alsdann abdestilliert, die Reaktionsflüssigkeit der Orthokondensation unterworfen und schliesslich fraktioniert. Die Fraktion von 300° an wurde aufgefangen, mit Sodalösung in der Reibschale zerrieben, abge-

saugt, ausgewaschen und getrocknet. Mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wurde verseift, dann der Körper in der üblichen Weise weiterbehandelt und schliesslich mit Kohlensäure aus der wässrigen Lösung gefällt. Es fiel ein grauer Niederschlag aus, der anfänglich aus 2 Teilen Ligroïn und 1 Teil Benzol, beim weiteren Umkrystallisieren nur aus Benzol rein erhalten wurde. Er zeigte bei 185° konstanten Schmelzpunkt und war folgendermassen konstituiert:



Analyse:

0,1040 angewandte Substanz lieferten bei 19° C. und 744 mm Druck 6,1 ccm Stickstoff.

0,1176 angewandte Substanz ergaben 0,3230 gr Kohlensäure und 0,0552 gr Wasser.

Für $C_{14}H_{11}O_2N$

berechnet: 74,66 % C; 4,88 % H; 6,20 % N

gefunden: 74,90 % C; 5,21 % H; 6,59 % N.

Löslichkeit:

Alkohol: In Kälte ziemlich leicht löslich.

Aether: In Kälte ziemlich leicht löslich.

Benzol: In Kälte schwer löslich, in Wärme ziemlich leicht löslich und krystallisiert.

Eisessig: In Kälte leicht löslich.

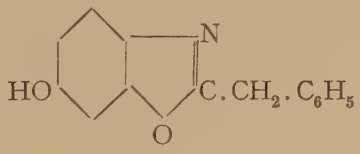
Chloroform: In Kälte leicht löslich.

In verdünntem Alkali: In Kälte nicht sehr leicht löslich. In Wärme löslich bildet schwer lösliches Natriumsalz und zeigt keine Fluorescenz.

Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf das durch Reduktion des nicht flüchtigen Nitroresorcins gewonnene Amidoresorcinchlorhydrat.

4 gr salzsaures Amidoresorcin wurden mit 8 gr Phenylessigsäurechlorid unter Rückfluss mehrere Stunden gekocht. In der üblichen Weise wurde auch hier wieder die überschüssige Phenylessigsäure zuerst abdestilliert, alsdann das Reaktionsgemisch der Orthokondensation unterworfen, fraktioniert und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, mit Wasser versetzt, ausgeäthert und schliesslich in die ätherfreie, wässrige Lösung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgefallene Körper wurde nach dem Absaugen zuerst aus Benzol und Gasolin, dann nur aus Benzol öfters umkrystallisiert, im Toluolbad scharf getrocknet, bis er bei 154° konstanten Schmelzpunkt zeigte.

Der Körper hatte folgende Zusammensetzung:



Analyse:

0,1226 gr angewandte Substanz lieferten bei 22° C. und 747 mm Druck 6,7 ccm Stickstoff.

0,1349 angewandte Substanz ergaben 0,3696 gr Kohlensäure und 0,0625 gr Wasser.

Für $C_{14}H_{11}O_2N$

berechnet: 74,66 % C; 4,88 % H; 6,22 % N

gefunden: 74,72 % C; 5,14 % H; 6,08 % N.

Löslichkeit:

Alkohol: In Kälte leicht löslich.
Aether: In Kälte leicht löslich.
Benzol: In Kälte schwer löslich, in Wärme leichter löslich und krystallisiert in Wärzchen.
Eisessig: In Kälte momentan löslich.

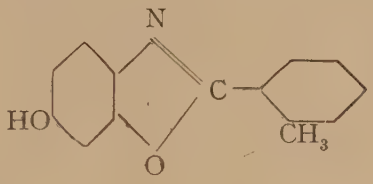
In Alkali leicht löslich, fluoresciert nicht. Nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlicht trat ganz schwache Fluorescenz zu Tage; die Erscheinung war jedoch so gering, dass man nicht mit Bestimmtheit von Fluorescenz sprechen kann.

Einwirkung von Orthotoluylsäurechlorid auf das durch Reduktion des nicht flüchtigen Nitroresorcins gewonnene Amidoresorcinchlorhydrat.

18 gr Orthotoluylsäurechlorid wurden mit 3,5 gr Amidoresorcinchlorhydrat, das bei 105° getrocknet war, mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde die überschüssige Orthotoluylsäure abdestilliert, das Reaktionsprodukt der Orthokondensation unterworfen und schliesslich fraktioniert. Der über 360° übergehende braune Körper wurde aufgefangen und mit 3 Molekülen alkoholischer Kalilauge verseift. Er fluorescierte stark grünlich. Nach der üblichen, bei den vorhergehenden Versuchen geschilderten, Behandlung wurde alsdann in die wässrige Lösung Kohlensäure eingeleitet. Es fiel ein brauner, sehr fein verteilter, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Die Ausbeute betrug 0,45 gr. Der Körper liess sich aus Ligroin unter Zusatz von Benzol umkrystallisieren und zeigte nach mehrfacher Krystallisation und nach

scharfem Trocknen im Toluolbad einen konstanten Schmelzpunkt bei 135°.

Dem Körper musste folgende Konstitutionsformel zuerkannt werden:



Analyse:

0,1190 gr angewandte Substanz lieferten 0,3251 gr Kohlensäure und 0,0548 gr Wasser.

Für: $C_{14}H_{11}O_2N$

berechnet: 74,66 % C; 4,88 % H

gefunden: 74,50 % C; 5,11 % H.

Löslichkeit:

Alkohol: In Kälte ziemlich leicht löslich.

Aether: In Kälte momentan löslich.

Benzol: In Kälte schwer löslich, in Wärme leicht löslich und krystallisiert.

Gasolin 100°: In Wärme und Kälte unlöslich.

Eisessig: In Kälte allmählich löslich.

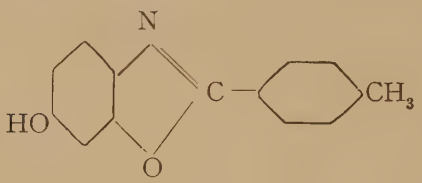
In Alkali leicht löslich, fluoresciert stark grünlich.

Einwirkung von Paratoluylsäurechlorid auf das durch Reduktion des nicht flüchtigen Nitroresorcins gewonnene Amidoresorcinchlorhydrat.

Auf 3,5 gr feingepulvertes, und bei 105° getrocknetes salzsaures Amidoresorcin liess man 18 gr Paratoluylsäurechlorid einige Stunden unter Rückfluss einwirken. Alsdann unterwarf man das Reaktionsgemisch

der Orthokondensation und als diese nach kurzer Zeit eingetreten war, wurde fraktioniert. Das Orthokondensationsprodukt war ein gelblich weisser Körper, der sofort erstarrte. In der üblichen, schon vorher geschilderten Weise wurde der Körper weiter behandelt. Zuerst mit alkoholischer Kalilauge verseift, dann wurde der Alkohol abdestilliert, mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die wässrige Flüssigkeit vollständig vom Aether befreit, und schliesslich Kohlensäure eingeleitet. Die Ausbeute betrug 0.46 gr. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol hatte der Körper bei 236,5° konstanten Schmelzpunkt. Ausbeute 0,13 gr.

Der Körper hatte folgende Zusammensetzung:



Analyse:

0,10605 gr angewandte Substanz lieferten 0,2898 gr Kohlensäure und 0,0502 gr Wasser.

Für $C_{14}H_{11}O_2N$

berechnet: 74,66 % C; 4,88 % H

gefunden: 74,52 % C; 5,25 % H.

Löslichkeit:

Alkohol: In Wärme ziemlich leicht löslich.

Aether: In Kälte und Wärme unlöslich.

Gasolin: In Kälte und Wärme unlöslich.

Eisessig: In Wärme allmählich löslich.

Benzol: In Kälte unlöslich, in Wärme allmählich löslich und krystallisiert.

Chloroform: In Wärme löslich.

In Alkali löslich mit deutlich grüner Fluorescenz.

Methylierung des μ-Phenyl-p-oxy-toluoxazols.

Das μ-Phenyl-p-oxy-toluoxazol ist schon von Ferd. Henrich[1]) beschrieben.

Abweichend von dessen früherer Darstellungsmethode erhielt ich es, indem ich direkt das Amido-orcinchlorhydrat in Benzoylchlorid löste, und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzoylchlorids orthokondensierte und fraktionierte. Der so erhaltene, anfangs flüssige Körper erstarrte nach längerem Stehen teilweise. Ich trennte den festen Teil von dem dickflüssigen und behandelte beide Portionen getrennt von einander.

I. der dickflüssige nicht erstarrte Teil wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift, dann nach den Angaben von Ferd. Henrich in das μ-Phenyl-p-oxy-toluoxazol verwandelt und dann der Methylierung unterworfen.

II. die erstarrte Masse des unverseiften benzoylierten Körpers wurde nun gereinigt, um in Bezug auf die Fluorescenz mit Körper I. verglichen werden zu können.

Methylierung des Körpers I.

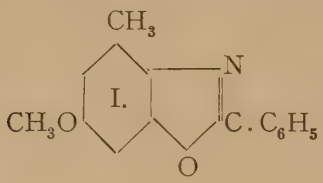
1,1 gr des μ-Phenyl-p-oxy-toluoxazols wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 0,95 gr Jodmethyl versetzt. Dann wurden 0,16 gr Natriumhydroxyd, in 8 ccm Alkohol gelöst, zugegeben und unter Rückfluss auf dem Wasserbade 2 Stunden gekocht, bis die

---

1) Monatshefte d. Chem. 19. S. 495 [1898].

Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Nachdem die Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigte, wurde der Alkohol abdestilliert, filtriert und mit verdünnter Natronlauge (1 : 5) ausgeschüttelt, wodurch Spuren des Körpers, die eventuell noch nicht methyliert waren, in Lösung gehen müssten. Das methylierte Produkt blieb als Niederschlag zurück, wurde abgesaugt und anfangs mit 10 % Natronlauge, später mit Wasser ausgewaschen. Aus verdünntem Alkohol wurde jetzt mehrmals umkrystallisiert, bis die schwache Fluorescenz, die noch wahrnehmbar war, verschwand und der Schmelzpunkt bei 98° konstant war.

Die Analyse stimmte auf den Körper:



Analyse:

0,1615 gr angewandte Substanz gaben bei 20° C. und bei 739 mm Druck 8,8 ccm Stickstoff.

0,1183 gr angewandte Substanz ergaben 0,0598 gr Wasser und 0,3262 gr Kohlensäure.

Für: $C_{15}H_{13}O_2N$

berechnet: 75,31 % C; 5,43 % H; 5,85 % N

gefunden: 75,21 % C; 5,63 % H; 6,05 % N.

Löslichkeit:

In Alkohol: leicht löslich.

In Aether: momentan löslich.

In Benzol: momentan löslich.

In Ligroïn: momentan löslich.

In Gasolin: Kälte allmählich löslich.

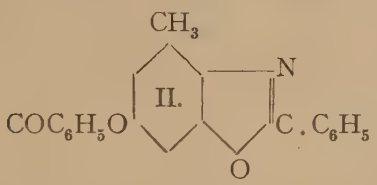
In Eisessig: sehr leicht löslich.

Alkali natürlich unlöslich.

In konzentrierter Schwefelsäure löslich, die Lösung fluoresciert.

Der Körper II. (siehe Seiten vorher) wurde, um das μ-Phenyl-p-benzoyl-oxy-toluoxazol rein zu gewinnen, mit Soda in der Reibschale zerrieben. Verunreinigungen durch Benzoësäure resp. Benzoylchlorid gingen in Lösung. Alsdann wurde aus absolutem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Der Körper bildete gelblich weisse, dünne Blättchen, welche zuerst bei 128° nach 3—4maligem Umkrystallisieren bei 133° konstant schmolzen.

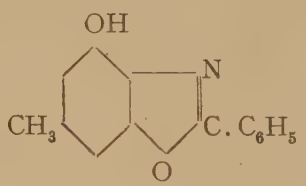
Dem Körper kam nachstehende Formel zu:



Gleiche Mengen sowohl des verseiften methylierten Körpers I., wie des unverseiften Körpers II. wurden abgewogen, in gleichen Mengen Alkohol gelöst, und auf ihre Fluorescenz geprüft. Der verseifte Körper I. fluorescierte schwach, jedoch noch deutlich blauviolett, der nicht verseifte Körper II. dagegen kaum merklich, ganz schwach. In der Kälte trat die Fluorescenz deutlicher zu Tage wie in der Wärme. In konzentrierter Schwefelsäure war zwischen beiden Körpern kein grosser Unterschied der Fluorescenzstärke zu bemerken. Es scheint jedoch, dass der methylierte etwas stärker fluoresciert.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das durch Reduktion des flüchtigen Nitroorcins gewonnene Amidoorcinchlorhydrat.

7 gr salzsaures Amidoorcin wurden mit 42 gr Benzoylchlorid drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das überschüssige Benzoylchlorid abdestilliert, das Reaktionsprodukt der Orthokondensation unterworfen und schliesslich wurde fraktioniert. Der Vorlauf wurde vernachlässigt; der Körper, der über 360° überging, wurde aufgefangen und mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nahm ich mit Wasser auf und ätherte alsdann aus. Der noch etwa nicht verseifte Körper ging in den Aether. Um die wässrige Flüssigkeit vom Aether zu befreien, wurde noch einige Zeit Luft durchgeleitet. Als ich mich dann überzeugt hatte, dass die wässrige Lösung ätherfrei war, fällte ich mit Kohlensäure. Das so gewonnene μ-Phenyl-o-oxy-toluoxazol zeigte nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroïn einen konstanten Schmelzpunkt von 124°—126° und hatte folgende Zusammensetzung:



Analyse:

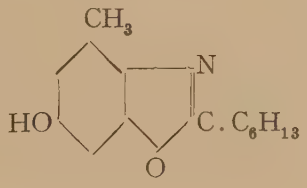
0,1411 gr angewandte Substanz ergaben 0,3846 gr Kohlensäure und 0,0564 gr Wasser.

Für $C_{14}H_{11}O_2N$
berechnet: 74,67 % C; 4,89 % H
gefunden; 74,34 % C; 4,48 % H.

Der Körper fluorescierte in keinem Lösungsmittel.

Einwirkung von Oenanthylchlorid auf das durch Reduktion von nichtflüchtigem Nitroorcin entstandene Amidoorcinchlorhydrat.

4 gr salzsaures Amidoorcin wurden bei 105° getrocknet und mit 15 gr Oenanthylchlorid 2 Stunden, bis zur Lösung des Körpers, unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde das überschüssige Oenanthylchlorid abdestilliert, orthokondensiert und fraktioniert. Der Vorlauf wurde vernachlässigt, nur die über 360° übergehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde aufgefangen. Mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wurde in der üblichen Weise verseift, alsdann der Alkohol abdestilliert, mit Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure gefällt, nachdem man die wässrige Lösung vorher ausgeäthert und durch Luftdurchsaugen gut vom Aether befreit hatte. Es fiel ein gelblich weisser Niederschlag aus, der sich aus niedrig siedendem Gasolin umkrystallisieren liess. Er hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstanten Schmelzpunkt bei 99°, und war folgendermassen konstituiert:



Analyse:

0,1501 gr angewandte Substanz gaben bei 17° C. und 738 mm Druck 8,2 ccm Stickstoff.

0,1028 gr angewandte Substanz ergaben 0,2706 gr Kohlensäure und 0,0784 gr Wasser.

Für $C_{14}H_{19}O_2N$

gefunden: 6,15 % N; 71,77 % C; 8,47 % H

berechnet: 6,0 % N; 72,16 % C; 8,15 % H.

Löslichkeit:

Alkohol: In Kälte leicht löslich.

Aether: In Kälte leicht löslich.

Benzol: In Kälte ziemlich leicht löslich. In Wärme leicht löslich und krystallisierend.

Eisessig: In Kälte sehr leicht löslich.

Chloroform; In Kälte momentan löslich.

Schwefelkohlenstoff: In Kälte leicht löslich.

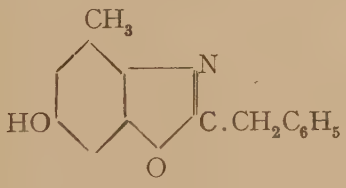
Essigäther: In Kälte sehr leicht löslich.

Weder in Alkali noch in konzentrierter Schwefelsäure zeigt der Körper Fluorescenz.

Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf das durch Reduktion des nichtflüchtigen Nitroorcins gewonnene Amidoorcinchlorhydrat.

4 gr fein gepulvertes und bei 105° getrocknetes, salzsaures Amidoorcin wurden mit 9,5 gr Phenylessigsäurechlorid mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde in der üblichen Weise das überschüssige Phenylessigsäurechlorid abdestilliert, orthokondensiert und schliesslich fraktioniert. Die Fraktion, die über 360° überging, wurde berücksichtigt. Es war eine zähe, rötliche Masse, die nicht ganz fest wurde. Die

Ausbeute betrug 5 gr. Diese 5 gr wurden alsdann mit 3 Molekülen Kalilauge in alkoholischer Lösung verseift. Dann wurde in der üblichen Weise der Alkohol abdestilliert, mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die wässrige Lösung vom Aether befreit und schliesslich in dieselbe Kohlensäure eingeleitet. Es fiel ein zäher, rötlicher, sehr langsam filtrierbarer Niederschlag aus, der zur Reinigung nach dem Absaugen nochmals in Kalilauge gelöst, und mit Kohlensäure gefällt wurde. Selbst dadurch liess sich der Körper auch nur schlecht reinigen und fiel wieder als zähe Masse nieder. Ich versuchte jetzt aus Benzol umzukrystallisieren und erhielt den Körper krystallinisch vom Schmelzpunkt 147°, in einer Ausbeute von 1,11 gr. Diese 1,11 gr löste ich jetzt nochmals in verdünnter Natronlauge, erwärmte unter Zusatz von etwas Tierkohle und fällte wieder mit Kohlensäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich den Körper mit konstantem Schmelzpunkt bei 149°, dem nachstehende Formel zukam.



Analyse:

0,1365 gr angewandte Substanz ergaben 0,3770 gr Kohlensäure und 0,0699 gr Wasser.

Für $C_{15}H_{13}O_2N$

berechnet: 75,31 % C; 5,43 % H
gefunden: 75,32 % C; 5,68 % H.

Löslichkeit:

Alkohol: In der Kälte allmählich löslich.

Aether: In der Kälte löslich.

Benzol: In der Kälte unlöslich, in der Wärme löslich und krystallisiert.

Gasolin: In Kälte und Wärme unlöslich.

Chloroform: In Kälte ziemlich leicht löslich.

Eisessig: In der Kälte allmählich löslich.

In verdünnter Kalilauge mit gelblicher Färbung löslich, fluoresciert nicht.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ferd. Henrich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. Ferd. Henrich für die Anregung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Lebenslauf.

Geboren am 12. Juli 1876 zu Mainz als Sohn des Architekten Rudolf Opfermann und seiner Ehefrau Sofie, geb. Henkell wurde ich im evangelischen Glauben erzogen. Sommer 1896 bestand ich das Abiturientenexamen am hum. Gymnasium zu Mainz. Nach abgelegter Dienstzeit studierte ich vom Wintersemester 1897/98 Chemie — 9 Semester in München. Vom Wintersemester 1902/03 war ich bis zum Doktorexamen in Erlangen.